

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 9月 2日

出願番号

Application Number: 特願2002-256425

[ST.10/C]:

[JP2002-256425]

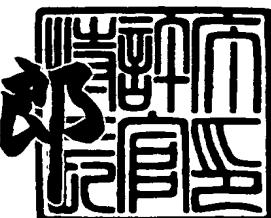
出願人

Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2003年 4月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一



出証番号 出証特2003-3028566

【書類名】 特許願
【整理番号】 P154754
【提出日】 平成14年 9月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 10/02
C08F210/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖2番1 三井住友ポリオレフィン株式会社内

【氏名】 井関 優樹

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン系重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフロー率(MFR；単位はg/10分である。)と190℃における溶融張力(MT；単位はcNである。)とが下記式(1)の関係を満たし、極限粘度([η]；単位はdL/gである。)と前記MFRとが下記式(2)の関係を満たし、さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが下記式(3)の関係を満たすことを特徴とするエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式(1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式(2)}$$

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (MFR) + 4.05 \quad \text{式(3)}$$

【請求項2】

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフロー率(MFR；単位はg/10分である。)と190℃における溶融張力(MT；単位はcNである。)とが下記式(1)の関係を満たし、極限粘度([η]；単位はdL/gである。)と前記MFRとが下記式(2)の関係を満たし、さらに、190℃での特性緩和時間(τ ；単位はsecである。)と前記MFRとが下記式(4)の関係を満たすことを特徴とするエチレン- α -オレフィン共重合。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式(1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式(2)}$$

$$2 < \tau < 8.1 \times MFR^{-0.746} \quad \text{式(4)}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。さらに詳細には、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エチレン系重合体は、汎用樹脂として多くの分野に用いられており、例えば、フィルムやシートなどの押出成形品に用いられている。そして、押出成形品については、押し出しトルクや溶融張力などの成形加工性、剛性や衝撃強度などの機械的性質、さらには、フィルムやシートの表面平滑性、光沢、透明性などの外観（光学的性質）に優れていることが要求されている。

【0003】

例えば、特開平4-213309号公報には、溶融張力に優れかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体として、エチレンから導かれる構成単位および炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位からなるエチレン共重合体であって、密度が0.86～0.95 g/cm³であり、MFRが0.001～50 g/10分であり、溶融張力とMFRとが特定の関係を満たし、DSCにより測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度と密度とが特定の関係を満たすエチレン系共重合体が記載されている。

【0004】

上記の特開平4-213309号公報等に記載されているエチレン系共重合体は、高い溶融張力を有するものの、押出成形品の外観については、必ずしも要求を満足するものとは言えないことがあり、エチレン系共重合体の押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスについて、さらなる改良が望まれていた。

【0005】

【特許文献1】

特開平4-213309号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記のとおりの実情において、検討の結果、本発明が上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の一は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフロー率（MFR；単位はg/10分である。）と190°Cにおける溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たし、極限粘度（[η]；単位はdl/gである。）と前記MFRとが下記式（2）の関係を満たし、さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが下記式（3）の関係を満たすエチレン- α -オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式(1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式(2)}$$

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log(MFR) + 4.05 \quad \text{式(3)}$$

【0008】

また、本発明の一は、

エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、メルトフロー率（MFR；単位はg/10分である。）と190°Cにおける溶融張力（MT；単位はcNである。）とが下記式（1）の関係を満たし、極限粘度（[η]）

; 単位は d¹ / g である。) と前記MFR とが下記式(2) の関係を満たし、さらに、190°Cでの特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記MFR とが下記式(4) の関係を満たすエチレン-α-オレフィン共重合に係るものである。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式(1)}$$

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式(2)}$$

$$2 < \tau < 8.1 \times MFR^{-0.746} \quad \text{式(4)}$$

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のエチレン-α-オレフィン共重合は、エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20のα-オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン-α-オレフィン共重合である。

【0010】

エチレンから誘導される構成単位とは、单量体であるエチレンから誘導され、エチレン-α-オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数4～20のα-オレフィンから誘導される構成単位とは、单量体である炭素数4～20のα-オレフィンから誘導され、エチレン-α-オレフィン共重合体に含有される単位である。炭素数4～20のα-オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。より好ましくは、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンである。

【0011】

エチレンから誘導される構成単位の含有量は、エチレン-α-オレフィン共重合体の全重量(100重量%)に対して、50～99重量%である。炭素数4～20のα-オレフィンから誘導される構成単位の含有量は、エチレン-α-オレフィン共重合体の全重量(100重量%)に対して、1～50重量%である。

【0012】

本発明のエチレン-α-オレフィン共重合は、上記のエチレンから誘導される構成単位および炭素数4～20のα-オレフィンから誘導される構成単位以外に、エチレンおよび炭素数4～20のα-オレフィン以外の他の单量体から誘導さ

れる構成単位を含有していても良い。他の単量体としては、例えば、共役ジエン（例えばブタジエンやイソプレン）、非共役ジエン（例えば1, 4-ペンタジエン）、アクリル酸、アクリル酸エステル（例えばアクリル酸メチルやアクリル酸エチル）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル）、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0013】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体として好ましくは、エチレンと炭素数5~10の α -オレフィンとの共重合体であり、さらに好ましくは、エチレンと炭素数6~10の α -オレフィンとの共重合体である。

【0014】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、メルトフローレート(MFR；単位はg／10分である。)と190℃における溶融張力(MT；単位はcNである。)とが下記式(1)の関係を満たすものである。

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59} \quad \text{式(1)}$$

【0015】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式(1)の関係を満たすために、押出成形加工性に優れる。溶融張力が低すぎて、式(1)において、 $2 \times MFR^{-0.59} < MT$ の関係を満たさない場合、押出成形加工性が悪化することがあり、溶融張力が高すぎて、式(1)において、 $MT < 20 \times MFR^{-0.59}$ の関係を満たさない場合、高速での引取り加工が困難となることがある。

【0016】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たす関係式として好ましくは

$$2. \quad 2 \times MFR^{-0.59} < MT < 15 \times MFR^{-0.59}$$

であり、さらに好ましくは、

$$2. \quad 5 \times MFR^{-0.59} < MT < 10 \times MFR^{-0.59}$$

である。

【0017】

上記の式(1)におけるメルトフローレート(MFR；単位はg／10分であ

る。)は、J I S K 7 2 1 0 - 1 9 9 5 に規定された方法に従い、190°Cにおいて、荷重21.18N(2.16Kg)で測定した値である。

【0018】

また、上記の式(1)における溶融張力(MT; 単位はcNである。)は、東洋精機製作所等から販売されているメルトテンションテスターを用いて、190°C、押出速度5.5mm/分のピストンで、直径2.09mmφ、長さ8mmのオリフィスから溶融樹脂ストランドを押し出し、前記ストランドを直径50mmのローラーを用いて毎分40rpm/分づつ回転速度を上昇させながら巻き取ったときに、前記ストランドが切れる直前の張力値である。

【0019】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、極限粘度([η]; 単位はd1/gである。)と前記MFRとが下記式(2)の関係を満たすものである。

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156} \quad \text{式(2)}$$

【0020】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式(2)の関係を満たすために、押出しトルクが低く、押出成形加工性に優れる。極限粘度([η])が低すぎて、式(2)において、 $1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta]$ の関係を満足しない場合、衝撃強度が低下することがあり、極限粘度([η])が高すぎて、式(2)において、 $[\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156}$ の関係を満足しない場合、押し出しトルクが高く、押出成形加工性が劣ることがある。

【0021】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たす関係式として好ましくは

$$1.05 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.47 \times MFR^{-0.156}$$

であり、さらに好ましくは、

$$1.08 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.42 \times MFR^{-0.156}$$

である。

【0022】

上記の式(2)における極限粘度([η]; 単位はd1/gである。)は、熱

劣化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン（BHT）を5重量%含むテトラリン100mlに、エチレン- α -オレフィン共重合体100mgを135℃で溶解してサンプル溶液を調製し、ウベローデ型粘度計を用いて前記サンプル溶液とブランク溶液の降下時間から算出される135℃での相対粘度（ η_{rel} ）を求めた後、下式より算出されるものである。なお、ブランク溶液とは、熱劣化防止剤としてBHTを5重量%のみを含むテトラリンである。

$$[\eta] = 23.3 \times 10^g (\eta_{rel})$$

【0023】

上記の式（2）におけるメルトフローレート（MFR；単位はg／10分である。）は、前述の式（1）において用いられるメルトフローレート（MFR）と同じものである。

【0024】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが下記式（3）の関係を満たすものである。

$$3.30 < 10g A < -0.0815 \times 10g (MFR) + 4.05 \quad \text{式(3)}$$

【0025】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式（3）の関係を満たすため、押出しトルクが低く、押出成形加工性に優れ、さらにフィルムなどの押出成形品の外観に優れる。鎖長Aが低すぎて、式（3）において、 $3.30 < 10g A$ の関係を満足しない場合、溶融張力が低下して、押出成形加工性に劣ることがあり、鎖長Aが高すぎて、式（3）において、 $10g A < -0.0318 \times Ln (MFR) + 3.935$ の関係を満足しない場合、押出しトルクが高く、押出成形加工性に劣ることがあり、また、フィルムなどの押出成形品の外観が悪化することがある。

【0026】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たす関係式として好ましくは

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.03$$

であり、さらに好ましくは、

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log (\text{MFR}) + 4.02$$

である。

【0027】

鎖長分布曲線は、以下の条件におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得る。

(1) 装置: Water 製 Waters 150C

(2) 分離カラム: TOSOH TSKgel GMH-HT

(3) 測定温度: 145°C

(4) キャリア: オルトジクロロベンゼン

(5) 流量: 1.0 mL/分

(6) 注入量: 500 μL

【0028】

鎖長分布曲線の分割は以下のとおりに行う。

初めに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって、鎖長Awの対数である $\log Aw$ (x 値) に対して重量割合 $dW/d(\log Aw)$ (y 値) がプロットされた鎖長分布曲線を実測する。次に、上記の x 値に対して、標準偏差 0.30 を有し、任意の平均値（通常、ピーク位置の鎖長 A に相当する。）を有する 4 つの対数正規分布曲線 ($x-y$ 曲線) を任意の割合で足し合わせることによって、合成曲線を作成する。さらに、実測された鎖長分布曲線と合成曲線との偏差平方和が最小値になるように、平均値と割合を求める。そして、偏差平方和の最小値を与える平均値と割合が得られたときに、4 つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長 A から $\log A$ が算出される。

【0029】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は、190°Cでの特性緩和時間 (τ ; 単位は sec である。) と前記 MFR とが下記式 (4) の関係を満たすもの

である。

$$2 < \tau < 8.1 \times M F R^{-0.746} \quad \text{式(4)}$$

【0030】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体は上記式(4)の関係を満たすために、押出しトルクが低く、押出成形性に優れ、さらに、フィルムなどの押出成形品の外観に優れる。特性緩和時間(τ)が低すぎて、式(4)において、 $2 < \tau$ の関係を満足しない場合、溶融張力が低下し、押出成形加工性が劣ることがあり、上記の特性緩和時間(τ)が高すぎて、式(4)において、 $\tau < 8.1 \times M F R^{-0.746}$ の関係を満足しない場合、押出しトルクが高く、押出成形加工性が劣ることがあり、また、フィルムなどの押出成形品の外観が悪化することがある。

【0031】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体が満たす関係式として好ましくは

$$2 < \tau < 7.9 \times M F R^{-0.746}$$

であり、さらに好ましくは、

$$2 < \tau < 7.8 \times M F R^{-0.746}$$

である。

【0032】

190°Cでの特性緩和時間(τ)は、粘弾性測定装置として、Rheometrics社製Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800を用いて、下記の条件で測定される各温度T(K)における動的粘弹性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトさせて190°Cでの動的粘度(η ; 単位はPa·secである。)の剪断速度(ω : 単位はrad/secである。)依存性を示すマスターカーブを得たのちに、そのマスターカーブを下記のクロス式で近似する際に算出される数値である。

【0033】

各温度T(K)における動的粘弹性データの測定条件

- (1) ジオメトリー: パラレルプレート、直径25mm、プレート間隔: 1.5~2mm

(2) ストレイン: 5 %

(3) 剪断速度: 0. 1 ~ 100 rad/sec

(4) 温度: 190、170、150、130°C

また、サンプルには予めイルガノックス1076などの酸化防止剤を、適量（例えば1000 ppm以上）配合し、測定はすべて窒素下で実施する。

【0034】

クロスの近似式

$$\eta = \eta_0 / [1 + (\tau \times \omega)^n]$$

(η_0 およびnはそれぞれ、特性緩和時間 τ と同様に、各エチレン- α -オレフィン共重合体の動的粘弾性データの測定から求められる定数である。)

また、マスター曲線の作成やクロス式近似のための計算ソフトウェアには、Rheometrics社 Rhios V. 4. 4. 4を使用する。

【0035】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート(MFR)は、通常、0.1~100 g/10分であり、好ましくは0.5~50 g/10分であり、より好ましくは1~20 g/10分であり、さらに好ましくは1~10 g/10分である。

【0036】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量分布としては、押出しトルク、押出成形加工性、押出成形加工時の発煙や流動性の観点から、好ましくは3.5~25であり、より好ましくは4.0~20である。上記の分子量分布とは、前記ゲルパーキューションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布について、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)とを算出し、 M_w を M_n で除した値(M_w/M_n)である。

【0037】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の密度は、通常、890~950 kg/m³であり、JIS K6760-1981に規定された方法に従って、測定された値である。上記の密度として、好ましくは、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体から得られるフィルムの剛性と衝撃強度のバランスの観点か

ら、905~940 kg/m³であり、より好ましくは907~930 kg/m³である。

【0038】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギー (Ea ; 単位はkJ/molである。) として、好ましくは、流動性の観点から、40 kJ/molより大きいものであり、より好ましくは45 kJ/mol以上であり、さらに好ましくは50 kJ/mol以上である。

【0039】

上記の流動の活性化エネルギー (Ea) とは、粘弾性測定装置として、Rheometrics社製 Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800を用いて、特性緩和時間 (τ) を算出する際と同一の条件で測定される各温度T (K) における動的粘弾性データを、温度-時間重ね合わせ原理に基づいてシフトするときに、下記のシフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式から算出される数値であって、成形性の指標となるものである。

【0040】

シフトファクター (a_T) のアレニウス型方程式

$$\log(a_T) = Ea/R (1/T - 1/T_0)$$

(Rは気体定数であり、T₀は基準温度 (463 K) である。)

また、計算ソフトウェアには、Rheometrics社 Rhios V. 4.4.4を使用し、アレニウス型プロット $\log(a_T) - (1/T)$ において、直線近似をした時に得られる相関係数 r^2 が0.99以上であるときのEa値を、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の流動の活性化エネルギーとする。

【0041】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体のメルトフローレート比 (MFR) としては、流動性の観点から、通常、60以上であり、メルトフローレート比 (MFRR) が60以上であるエチレン- α -オレフィン共重合体は、押出トルクが低く、押出成形加工性に優れるものである。

【0042】

上記のメルトフローレート比(MFRR)は、JIS K7210-1995に規定された方法に従い、190°C、荷重211.82N(21.60kg)で測定されたメルトフローレート値を、荷重21.18N(2.16kg)で測定されたメルトフローレート値で除した値である。なお、上記のメルトフローレート測定には、予め酸化防止剤を1000ppm配合した重合体を用いた。

【0043】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の融点(単位は°Cである。)としては、耐熱性の観点から、通常、少なくとも2個の融点が存在し、最高融点(T_{max})は115°C以上であり、好ましくは118°C以上である。

【0044】

上記の融点とは、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料8~12mgをアルミパンに詰めて150°Cで2分間保持した後に5°C/分で40°Cまで降温し、40°Cで2分間保持した後に5°C/分で150°Cまで昇温した時に観測される融解ピーク温度をいう。その中で最も高い温度の融解ピーク位置の温度を最高融点(T_{max})とする。

【0045】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法は、下記のメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて、水素の条件下でエチレンと α -オレフィンとを共重合する方法である。

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒は、助触媒担体(A)、架橋型ビスインデニルジルコニアム錯体(B)および有機アルミニウム化合物(C)を接触させて得られる触媒であり、前記助触媒担体(A)はジエチル亜鉛(a)、フッ素化フェノール(b)、水(c)、シリカ(d)および(e)トリメチルジシラザン(((CH₃)₃Si)₂NH)を接触させて得られる担体である。

【0046】

上記(a)、(b)、(c)各化合物の使用量は特に制限はないが、各化合物の使用量のモル比率を(a):(b):(c)=1:y:zのモル比率とすると

、yおよびzが下記式(5)を実質的に満足することが好ましい。

$$|2-y-2z| \leq 1 \quad \text{式(5)}$$

上記式(5)におけるyとして好ましくは0.01~1.99の数であり、より好ましくは0.10~1.80の数であり、さらに好ましくは0.20~1.50の数であり、最も好ましくは0.30~1.00の数である。

【0047】

また、(a)に対して使用する(d)の量としては、(a)と(d)との接触により得られる粒子に含まれる(a)に由来する亜鉛原子が、得られる粒子1gに含まれる亜鉛原子のモル数にして、0.1mmol以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmolとなる量であることがより好ましいので、該範囲になるように適宜決めればよい。(d)に対して使用する(e)の量としては、(d)1gにつき(e)0.1mmol以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmolとなる量であることがより好ましい。

【0048】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体(B)として、好ましくはラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドである。

また、有機アルミニウム化合物(C)として、好ましくはトリイソブチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウムである。

【0049】

架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体(B)の使用量は、助触媒担体(A)1gに対し、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ molである。また有機アルミニウム化合物(C)の使用量として、好ましくは、架橋型ビスインデニルジルコニウム錯体(B)のジルコニウム原子モル数に対する有機アルミニウム化合物(C)のアルミニウム原子のモル数の比(A_1/Z_r)で表して、1~2000である。

【0050】

重合方法として、好ましくは、エチレン- α -オレフィン共重合体の粒子の形成を伴う重合方法であり、例えば、気相重合、スラリー重合、バルク重合であり

、好ましくは、気相重合である。

気相重合反応装置としては、通常、流動層型反応槽を有する装置であり、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽を有する装置である。反応槽内に攪拌翼が設置されていてもよい。

【0051】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒の各成分を反応槽に供給する方法としては、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する方法、各成分を溶媒に溶解または稀釀して、溶液またはスラリー状態で供給する方法が用いられる。触媒の各成分は個別に供給してもよく、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

また、本重合を実施する前に、予備重合を実施し、予備重合された触媒成分を本重合の触媒成分または触媒として使用することが好ましい。

【0052】

重合温度としては、通常、共重合体が溶融する温度未満であり、好ましくは0～150℃であり、より好ましくは30～100℃である。

また、共重合体の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加してもよい。そして、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

【0053】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体の用途として、好ましくは、フィルムやシートなどの押出成形品である。

フィルムの成形方法としては、例えば、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を溶融し、円形ダイから押出し、筒状に膨らませてフィルムを作製し、このフィルムを巻き取るインフレーションフィルム成形加工法や、本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体を溶融し、直線状ダイから押出してフィルムを作製し、このフィルムを巻き取るTダイフィルム成形加工法などが挙げられる。

【0054】

本発明のエチレン- α -オレフィン共重合体には、必要に応じて、公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、

抗ブロッキング剤、帶電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等が挙げられる。

【0055】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明によれば、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を得ることができる。

【0056】

【実施例】

次に本発明を実施例および比較例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

実施例中の押出成形品の外観については、下記の方法で得たフィルムを用いて評価した。

【0057】

(1) エチレン- α -オレフィン共重合体の造粒

カルシウムステアレート1000 ppm、Irgnox1076（チバガイギー社製）2000 ppm、P-E PQ（チバガイギー社製）1600 ppmをブレンドしたエチレン- α -オレフィン共重合体を、田辺プラスチック（株）製、40mmφ、L/D=2.8、フルフライトスクリュー単軸押出し機によって、150°C、スクリュー回転数80 rpmの条件で造粒することにより造粒ペレットを得た。

【0058】

(2) フィルム加工

前述の造粒ペレットを試料とし、プラコー社製、30mmφ、L/D=2.8、フルフライタイプスクリューの単軸押出し機、50mmφ、リップギャップ0.8mmのダイス、二重スリットエアリングを用い、加工温度170°C、押出量5.5 kg/hr、フロストラインディスタンス（FLD）200 mm、ブロー比1.8の条件で製膜して厚み30μのフィルムを得た。

【0059】

(3) フィッシュアイ

目視によって、上記で得たフィルム表面上の突起物（フィッシュアイ）の多さを観測した。フィッシュアイが 1 m^2 当たり100個以下の場合は○、100～1000個の場合は△、1000個を超える場合は×とした。

【0060】

(4) ヘイズ（霞み度）

A S T M D 1 0 0 3 に規定された方法に従い、上記で得たフィルムのヘイズ値を測定した。この値が小さいほど透明性が優れることを示す。

【0061】

(5) 引張衝撃強度 (Tensile Impact (T I)、単位: k J/m^2)

引張衝撃強度は、A S T M D 1 8 2 2 - 6 8 に規定された方法に従い測定した。

【0062】

実施例 1

〔触媒成分の調製〕

(1) シリカの処理

窒素置換した3リットルの四つ口フラスコに、窒素流通下で300°Cにおいて加熱処理したシリカ（デビソン社製 Sylopol 948；平均粒子径=61 μm ；細孔容量=1.70 ml/g ；比表面積=291 m^2/g ）0.2 kgを入れ、次いでフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流しつつ、トルエン1.2リットルを入れた。5°Cに冷却した後、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン84.4 ml (0.4 mmol) とトルエン115 ml の混合溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、5°Cで1時間、95°Cで3時間攪拌し、ろ過した。その後、95°Cでトルエン1.2リットルにて4回、フィルターを用いた洗浄を行った。その後、トルエンを1.2リットル加えた後、一晩静置した。

【0063】

(2) 助触媒担体 (A 1) の合成

上記で得られたスラリーに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.00 mol/L) 0.550リットル (1.10 mol) を入れ5°Cに冷却した。これ

に、ペンタフルオロフェノール 105 g (0. 570 mol) をトルエン 173 ml に溶解させた溶液を 65 分間で滴下した。滴下終了後、5°C で 1 時間攪拌した。その後、40°C に加熱し、1 時間攪拌した。冰浴で 5°C にした後、H₂O 14.9 g (0. 828 mol) を 90 分間で滴下した。滴下終了後、5°C で 1.5 時間、40°C で 2 時間攪拌した。その後、室温にて一晩静置した。その後 80°C で 2 時間攪拌した後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフィルターにてろ過した後、トルエン 1.7 リットルを加え 95°C で 2 時間攪拌した。その後、95°C でトルエン 1.7 リットルにて 4 回、室温でヘキサン 1.7 リットルにて 2 回、それぞれ攪拌したのち、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフィルターにてろ過する洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、室温で 3 時間乾燥を行うことにより、助触媒担体 (A1) 0.39 kg を得た。

【0064】

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積 210 リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度 2.5 mmol / リットルで含んだブタン 100 リットルと、1-ブテン 0.5 リットル、常温常圧の水素として 8 リットルを仕込んだ後、オートクレーブを 23°C まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で 0.2 MPa 分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 250 mmol、ラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジフェノキシド 30 mmol、続いて、上記助触媒担体 (A1) 0.20 kg を投入して重合を開始した。30°C へ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、30°C で合計 4 時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスなどをバージして残った固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体 (A1) 1 g 当り 58 g のエチレン-1-ブテン共重合体が予備重合された触媒成分を得た。

【0065】

[重合]

上記で得た予備重合された触媒成分を用い、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。重合条件は、温度85°C、全圧2MPa、ガス線速度0.24m/秒、エチレンに対する水素モル比は0.8%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.5%で、重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素を連続的に供給した。上記の予備重合された触媒成分とトリイソブチルアルミニウムを連続的に供給し、流動床の総パウダー重量80kgを一定に維持するよう、平均重合時間4hr、23kg/hの生産効率でエチレン-1-ヘキセン共重合体を得た。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性値およびフィルム外観を示した。

【0066】

実施例2

[予備重合触媒の調製]

実施例1と同様にして、助触媒担体(A1)1g当たり47gのエチレン-1-ブテン共重合体が予備重合された触媒成分を得た。

[重合]

上記で得た予備重合された触媒成分を用い、実施例1と同様にして、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性値およびフィルム外観を示した。

【0067】

比較例1~3

[触媒成分]

助触媒担体(A2)の調製

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)1.35リットル(2.7mol)を入れ、5°Cに冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール0.2kg(1mol)をテトラヒドロフラン500mlに溶解させた溶液を60分間で滴下した。滴下終了後、5°Cで60分攪拌し、28分間かけて45°C

まで温度を上げ、60分間攪拌を行った。その後、冰浴で20℃まで温度を下げ、水45g(2.5mmol)を90分間で滴下した。その後、20℃で60分間攪拌し、24分間かけて45℃まで昇温して60分間攪拌を実施した。その後、20℃から50℃に昇温しながら、減圧にて溶媒留去を120分実施し、その後120℃にて8時間減圧乾燥実施した。その結果、固体生成物0.43kgを得た。

【0068】

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記固体生成物0.43kg、テトラヒドロフラン3リットルを入れ、攪拌を行った。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製Sylopal948;平均粒子径=61μm;細孔容量=1.61ml/g;比表面積=296m²/g)0.33kgを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン3リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。その後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、助触媒担体(A2)0.52kgを得た。

【0069】

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度2.5mmol/リットルで含んだブタン80リットルと、常温常圧の水素として28リットルを仕込んだ後、オートクレーブを40℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で0.3MPa分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム200mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシド28mmol、続いて、上記で得た助触媒担体(A2)0.2kgを投入して重合を開始した。40℃から50℃へ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタ

ン、水素ガスをバージした後に、溶媒をろ過して、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体（A2）1g当り60gのポリエチレンが予備重合された触媒成分を得た。

【0070】

[重合]

上記のようにして得た予備重合された触媒成分を用い、実施例1と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比を0.3から0.5%の範囲、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.8から2.0%範囲で調整し、連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施することによって、MFRが異なるエチレン-1-ヘキセン共重合体を得た。得られた該エチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性値およびフィルム外観を示した。

【0071】

比較例4

[触媒成分]

助触媒担体（A3）の調製

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液（2mol/リットル）1330ml（2.7mol）を入れ、5℃以下に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール0.2kg（1.1mol）をテトラヒドロフラン340mlに溶解した溶液を60分間で滴下した。滴下終了後、5℃にて1時間、45℃にて1時間攪拌を行った。その後、冰浴で20℃まで温度を下げ、水45g（2.5mol）を90分間で滴下した。その結果、フラスコ内は、黄白色スラリーとなった。滴下終了後、1時間攪拌を行い、45℃に加熱してからさらに1時間攪拌を行った。室温で、一晩静置した後、液状物と固体状物とをそれぞれ窒素置換したフラスコに分け取り、揮発性成分を留去し、減圧下120℃で8時間乾燥を行った。その結果、液状物由来の固体生成物0.20kg、固体状物由来の固体生成物0.23kgを得た。

【0072】

窒素置換した2リットル四つ口フラスコに、上記で合成した固体状物由来の固

体生成物を0.20kg、テトラヒドロフラン1.4リットルおよび窒素流通下で300°Cにおいて加熱処理したシリカ（デビソン社製 Sylopo 1948；細孔容量=1.61ml/g；比表面積=306m²/g、平均粒径=59μm）0.14kgを入れて、40°Cで2時間攪拌を行った。シリカ由来成分を沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた後、残りの液部をガラスフィルターにて除去した。これにテトラヒドロフラン1.4リットルを加えて攪拌を行った後、シリカ由来成分を沈降させ、上層スラリー成分を取り除いた後、残りの液部をガラスフィルターにて除去した。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。その後、減圧下、120°Cで8時間乾燥を行うことにより、流動性のある助触媒担体（A3）0.27kgを得た。

【0073】

〔予備重合触媒の調製〕

予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリイソブチルアルミニウムを濃度2.5mmol/リットルで含んだブタン100リットルと、常温常圧の水素として100リットルを仕込んだ後、オートクレーブを40°Cまで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で0.2MPa分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム200mmol、ラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジフェノキシド36mmol、続いて、上記で得た助触媒担体（A3）0.25kgを投入して重合を開始した。40°Cから50°Cへ昇温するとともに、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスをバージした後に、溶媒をろ過して、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記助触媒担体（A3）1g当たり39gのポリエチレンが予備重合された触媒成分を得た。

【0074】

〔重合〕

上記で得た予備重合された触媒成分を用い、実施例1と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比0.2%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.9%の条件下において連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセン

の共重合を実施した。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性およびフィルム外観を示した。

【0075】

比較例5

[触媒成分]

攪拌機およびジャケットを有する内容積180リットルのSUS製反応機を窒素置換した後、窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ（デビソン社製 Sylopol 948；細孔容量=1.65ml/g；比表面積=298m²/g、平均粒径=58μm）9.7kgおよびトルエン100リットルを投入した。2℃に冷却後、PMAOのトルエン溶液（東ソー・ファインケム社製 PMAO-s）を23.3kg（A1あたり75.9mol）を62分間で滴下した。滴下終了後、5℃にて30分間攪拌し、95℃まで2時間かけて昇温を行い、95℃にて4時間攪拌を行った。その後、40℃まで温度を下げ、窒素置換した攪拌機およびジャケットを有する内容積180リットルのSUS製反応機へ移送した。シリカ由来成分を50分間かけて沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。その後、トルエン100リットルを加えて10分間攪拌した後、約45分間かけて沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。上記洗浄操作を計3回繰り返した。次いで、トルエン120リットルにて窒素置換したフィルター、攪拌機およびジャケットを有する内容積430リットルのSUS製のろ過機へスラリーを移送した。10分間攪拌しろ過を行い、トルエン100リットルを加えて再度10分間攪拌し、ろ過を行った。更に、ヘキサン100リットルを加えて10分間攪拌し、ろ過を行った。この洗浄操作を計2回繰り返した。ヘキサン70リットルにて、窒素置換した攪拌機およびジャケットを有する内容積210リットルのSUS製乾燥器へスラリーを移送した。次いで、ジャケット温度80℃にて窒素流通乾燥を7.5時間行うことにより、触媒成分（S）12.6kgを得た。

【0076】

[予備重合触媒の調製]

予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブにトライ

ソブチルアルミニウムを濃度2.5 mmol/リットルで含んだブタン120リットルと、常温常圧の水素として40リットルを仕込んだ後、オートクレーブを47℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレーブ内のガス相圧力で0.3 MPa分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム300mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド1.5 mmol、続いて、上記で得た触媒成分(S)0.25kgを投入して重合を開始し、エチレンと水素を連続で供給しながら、合計4時間の予備重合を実施した。重合終了後、エチレン、ブタン、水素ガスをバージした後に、生成した固体を室温にて真空乾燥し、上記触媒成分(S)1g当たり33gのポリエチレンが予備重合された触媒成分を得た。

【0077】

[重合]

上記で得た予備重合された触媒成分を用い、実施例1と同様にして、重合時のエチレンに対する水素モル比0.15%、エチレンに対する1-ヘキセンモル比は1.8%の条件下において連続式流動床気相重合装置でエチレンと1-ヘキセンの共重合を実施した。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は、表1に示すような物性およびフィルム外観を示した。

【0078】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
メルトローライト(MFR) (g/10分)	1.65	1.83	0.78	1.85	6.14	2.03	2.23
密度 (kg/m ³)	921.2	921.0	922.4	920.1	920.4	923.5	919.6
溶融張力 (cN)	3.3	3.2	3.6	3.2	1.4	2.0	2.7
式(1)左辺	1.5	1.4	2.3	1.4	0.7	1.3	1.2
式(1)右辺	18.5	18.2	20.8	18.2	15.1	17.9	17.6
[η] (g/dL)	1.04	1.06	1.20	1.12	0.95	1.20	1.12
式(2)左辺	0.97	0.96	1.04	0.96	0.86	0.95	0.95
式(2)右辺	1.39	1.37	1.56	1.36	1.13	1.34	1.32
logA	3.96	3.91	4.07	4.04	4.00	4.10	4.05
式(3)右辺	4.02	4.02	4.05	4.02	3.98	4.01	4.02
τ_0 (sec)	5.0	4.6	10.0	5.9	2.2	6.9	5.9
式(4)右辺	5.8	5.2	9.7	5.1	2.1	4.8	4.3
Ea (kJ/mol)	54	57	56	55	56	47	41
Mw/Mn	14.6	16.6	5.3	7.2	9.8	4.3	3.9
Mw	169820	168470	232600	182460	149080	208100	192970
Mn	11660	10140	43890	22540	15220	48260	49410
メルトローライト比 (MFRR)	83	80	85	72	54	58	50
最高融点 (T _{max}) (℃)	121	121	121	122	121	122	120
衝撃強度 (TI) (kJ/m ²)	950	900	1100	1030	750	1130	1110
フジショウ71	○	○	○	○	○	○	×
ヘイズ (%)	9.1	8.7	26.9	17.2	14.3	35.5	16.9

【0079】

上記の実施例および比較例で得られたメルトフローレート (MFR)、溶融張

力 (M T) 、極限粘度 ($[\eta]$) 、 $10^g A$ 、特性緩和時間 (τ) 、および、フィルムの衝撃強度 (T I) 、フィッシュアイ、ヘイズから、本発明の要件である式 (1) 、式 (2) 、式 (3) および式 (4) の関係を求めた。

【0080】

本発明の要件を満足する実施例 1 および 2 は、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたものである。

これに対して、本発明の要件である式 (3) の関係および式 (4) の関係を満足しない比較例 1 および 2 は、フィルムのヘイズが高く、外観が不充分なものである。

また、上記と同様に式 (3) の関係および式 (4) の関係を満足しない比較例 3 は、溶融張力が低く押出加工性が不充分で、フィルムの衝撃強度が低く、そしてフィルムのヘイズが高く、外観が不充分なものである。

そして、上記と同様に式 (3) の関係および式 (4) の関係を満足しない比較例 4 は、溶融張力が低く押出加工性が不充分で、フィルムのヘイズが高く、外観が不充分なものである。

さらに、上記と同様に式 (3) の関係および式 (4) の関係を満足しない比較例 5 は、溶融張力が低く押出加工性が不充分で、フィルムにフィッシュアイが多発し、また、フィルムのヘイズも高く、外観が不充分なものである。

【0081】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明によれば、押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 押出成形加工性と押出成形品の外観と衝撃強度とバランスに優れたエチレン- α -オレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレンから誘導される構成単位と炭素数4～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を含むエチレン- α -オレフィン共重合であって、MFRとMTとが

$$2 \times MFR^{-0.59} < MT < 20 \times MFR^{-0.59}$$
 の関係を満たし、

$[\eta]$ と前記MFRとが

$$1.02 \times MFR^{-0.094} < [\eta] < 1.50 \times MFR^{-0.156}$$
 の関係を満たし、

さらに、ゲルパーキューションクロマトグラフィー測定によって得られた鎖長分布曲線を、少なくとも2つの対数正規分布曲線に分割して得られる対数正規分布曲線のうち、最も高分子量である成分に相当する対数正規分布曲線のピーク位置の鎖長Aと前記MFRとが

$$3.30 < \log A < -0.0815 \times \log(MFR) + 4.05$$
 の関係を満たす。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社